

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-81645

(43) 公開日 平成8年(1996)3月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/46	P N C			
C 0 8 K 5/524				
C 0 8 L 51/04	L K X			
	L K Y			

// (C 0 8 L 51/04

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-243439	(71) 出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成6年(1994)9月13日	(72) 発明者	前田 征希 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	野呂 雅彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	古山 建樹 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 静電塗装用熱可塑性樹脂組成物

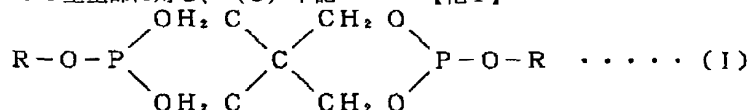
(57) 【要約】

【目的】 成形加工性、耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性、静電塗装性に優れた成形品の成形材料に供する静電塗装用熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) ゴム変性スチレン系樹脂85~99重量部および(B)水酸基含有スチレン系樹脂15~1重量部の合計量100重量部に対し、(C)ホスファイト系化合物0.01~5.0重量部および(D)ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル0.01~5.0重量部を配合してなる静電塗装用熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ゴム変性スチレン系樹脂85～99重量部および(B)水酸基含有ビニル系単量体を共重成分として1～20重量%含有するスチレン系樹脂15～1重量部の合計量100重量部に対し、(C)下記



〔一般式(I)中、Rは、炭素数1～30のアルキル基または2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル基を示す。〕

【発明の詳細な説明】

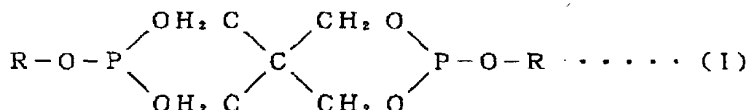
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、静電塗装性に優れた成形材料に供する静電塗装用熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ゴム変性スチレン系樹脂は、絶縁性の高い樹脂であり、静電塗装は不可能であったが、成形品表面に導電性界面活性剤を塗布することにより、表面固有抵抗を低下させ、静電塗装が実施できるようになった。しかしながら、成形品形状によっては、成形品深部に塗装を施すため、大過剰に導電性界面活性剤を塗布する必要があり、その結果、塗装不良現象(塗膜のハジキ現象)が発生する。

【0003】



【0006】〔一般式(I)中、Rは、炭素数1～30のアルキル基または2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル基を示す。〕

【0007】本発明の組成物に使用される(A)ゴム変性スチレン系樹脂としては、①ゴム質重合体にスチレン系単量体をグラフト重合して得られるゴム変性スチレン系重合体、または②ゴム変性ビニル系重合体とスチレン系重合体(ゴム変性していないもの)との混合物であり、高度の耐衝撃性を得る目的でゴム質重合体をスチレン系重合体中に含有させたものである。この含有方法としては、単純な機械的ブレンド方法でも構わないが、良好な相溶性を得るためには、ゴム質重合体の存在下にスチレン系単量体などをグラフト共重合させる、いわゆるグラフト共重合処方によって得られたものが一層好ましいものである。また、この方法で得られるゴム変性スチレン系重合体(グラフト共重合体)に、別途方法によって得られるスチレン系重合体を混合する、いわゆるグラフトブレンド法によって得られるものを用いることも好ましい。

【0008】ここで、前記ゴム質重合体としては、ポリ

一般式(I)で表されるホスファイト系化合物0.01～5.0重量部および(D)ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル0.01～5.0重量部を配合してなる静電塗装用熱可塑性樹脂組成物。

【化1】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、静電塗装性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)ゴム変性スチレン系樹脂85～99重量部および(B)水酸基含有ビニル系単量体を共重成分として1～20重量%含有するスチレン系樹脂(以下「水酸基含有スチレン系樹脂」ともいう)15～1重量部の合計量100重量部に対し、(C)下記一般式(I)で表されるホスファイト系化合物0.01～5.0重量部および(D)ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル0.01～5.0重量部を配合してなる静電塗装用熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【0005】

【化2】

ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン系ゴムなどのジエン系ゴム、水素添加されたスチレン-ブタジエン系ゴム、アクリル系共重合体、エチレン-プロピレン(ジエン)系共重合体、シリコン系ゴム、塩素化ポリエチレン、ポリウレタンなどが挙げられるが、なかでもポリブタジエンゴムを用いることが好ましい。一方、前記スチレン系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、プロモスチレンなどが挙げられるが、これらのなかでもスチレンを用いることが最適である。

【0009】なお、スチレン系単量体中に、必要に応じてこれらのスチレン系単量体と共重合可能な他の単量体を共重合することも可能である。この他の単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルメタクリレート、*N*-フェニルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミドなどが挙げられる。(A)ゴム変性スチレン系樹脂において、スチレン系単量体を単独で用いる場合には耐衝撃性が発現し難いので、アクリロニトリルを共重合させることが好ましい。

【0010】(A)成分の使用量は、(A)～(B)成分中に85～99重量部、好ましくは90～95重量

部、さらに好ましくは93～95重量部であり、85重量部未満では耐衝撃性が劣り、一方99重量部を超えると、成形加工性、耐熱性が劣る。

【0011】なお、(A)成分は、非直鎖状乳化剤を用いる乳化重合で得られるものか、ならびに／あるいは乳化剤から起因する有機酸および／または金属塩の残存含有量が0.5重量%以下であるものが好ましい。この残存含有量を0.5重量%以下にするには、例えば乳化重合後、樹脂回収時に水洗により、該含有量を0.5重量%以下にする方法などの手段が挙げられる。この残存含有量が0.5重量%を超える場合には、静電塗装が劣るものとなるので好ましくない。

【0012】このようにして得られる(A)ゴム変性スチレン系樹脂の具体例としては、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂(ABS樹脂)、アクリロニトリル-エチレン・プロピレン-スチレン樹脂(AES樹脂)、メタクリル酸メチル-ブタジエンスチレン樹脂(MBS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸メチル-スチレン樹脂、アクリロニトリル- n -ブチルアクリレート-スチレン樹脂(AAS樹脂)、ゴム変性ポリスチレン(ハイインパクトポリスチレン; HIPS)、 α -メチルスチレンおよび／またはN-フェニルマレイミドを用いた耐熱ゴム変性スチレン系樹脂などが挙げられる。

【0013】本発明に使用される(A)ゴム変性スチレン系樹脂は、乳化重合、溶液重合、懸濁重合などによって製造される。また、この際、重合に用いられる重合開始剤、分子量調節剤、分散剤、溶媒などとしては、通常、これらの重合法で用いられるものをそのまま用いることが可能である。(A)ゴム変性スチレン系樹脂の製造方法の好ましい方法としては、乳化重合により得られるゴム質重合体の存在下に、単量体および追加の非直鎖状乳化剤、単量体、重合開始剤を用い、一般に重合温度30～150℃、重合時間1～15時間、重合圧力1.0～5.0 kg/cm²の条件下でグラフト共重合して得られるグラフト共重合体(ただし、未グラフトのスチレン系重合体を含む)と、乳化重合もしくは溶液重合により得られるスチレン系重合体とを混合することによって製造する。

【0014】次に、(B)水酸基含有スチレン系樹脂は、上記と同様のスチレン系単量体(他の単量体を含む)の重合時に、水酸基含有ビニル系単量体を共重合させて得られる。ここで、水酸基含有ビニル系単量体としては、少なくとも1個の不飽和結合(二重結合、三重結合)を有し、かつヒドロキシル基を含有する化合物である。この代表的なものとしては、二重結合を有するアルコール、三重結合を有するアルコール、一価または二価の不飽和カルボン酸と非置換二価アルコールとのエステル、該不飽和カルボン酸の非置換三価アルコールとのエステル、非置換四価アルコールとのエステル、および非

置換五価以上のアルコールとのエステルが挙げられる。

【0015】本発明において使用される水酸基含有ビニル系単量体のうち、好適な代表例としては、3-ヒドロキシ-1-プロパン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン、シス-5-ヒドロキシ-2-ペンテン、トランス-5-ヒドロキシ-2-ペンテン、シス-1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、トランス-1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルクロトネート、2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシルアクリレート、2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシルメタクリレート、2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチルアクリレート、2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチルメタクリレートなどが挙げられる。これらのなかでも、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを用いることが好ましい。これらの水酸基含有ビニル系単量体は、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

【0016】(B)水酸基含有スチレン系樹脂中の水酸基含有ビニル系単量体の使用量は、1～20重量%、好ましくは5～15重量%、さらに好ましくは8～12重量%であり、1重量%未満では静電塗装性が劣り、一方20重量%を超えると熱安定性が劣る。

【0017】本発明に使用される(B)水酸基含有スチレン系樹脂は、乳化重合、溶液重合、懸濁重合などによって製造される。また、この際、重合に用いられる重合開始剤、分子量調節剤、乳化剤(好ましくは非直鎖状の乳化剤)、分散剤、溶媒などとしては、通常、これらの重合法で用いられるものをそのまま用いることが可能である。(B)水酸基含有スチレン系樹脂の好ましい製造方法としては、スチレン系単量体(他の単量体を含む)、水酸基含有ビニル系単量体、乳化剤および重合開始剤を用い、一般に重合温度30～150℃、重合時間1～15時間、重合圧力1.0～5.0 kg/cm²の条件下で共重合する。

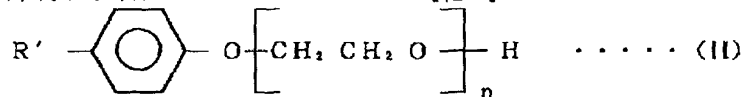
【0018】(B)成分の使用量は、(A)～(B)成分中に15～1重量部、好ましくは10～2重量部、さらに好ましくは7～3重量部である。(B)成分の使用量が、1重量部未満では静電塗装性が劣り、一方15重量部を超えると熱安定性、耐衝撃性が劣るものとなる。

【0019】次に、本発明の組成物に使用される(C)ホスファイト系化合物は、前記一般式(I)で表されるエリスリトール構造を有する化合物である。一般式

(I)中、Rは、炭素数1～30のアルキル基または2,4-ジ- t -ブチルフェニル基である。(C)ホスファイト系化合物の具体例としては、ジラウリルペンタ

エリスリトールジホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイトなどが挙げられる。これらのなかでも、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイトが好ましい。

【0020】(C)ホスファイト系化合物の使用量は、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対し、0.01~5.0重量部、好ましくは0.01~2.0



【0023】(式中、R'はアルキル基を示し、nは4~16である。)

一般式(II)において、R'は、アルキル基、好ましくは直鎖アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数7~17の直鎖アルキル基であり、ポリオキシエチレン鎖の鎖長nとしては1以上であり、好ましくは6~10である。(D)ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの具体例としては、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテルなどが挙げられる。(D)成分の使用量は、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対し、0.01~5.0重量部、好ましくは、0.01~2.0重量部、さらに好ましくは0.05~1.0重量部である。(D)成分の使用量が、0.01重量部未満では静電塗装性に劣り、一方5.0重量部を超えると耐熱性、熱安定性が劣る。

【0024】なお、本発明の組成物には、各種の配合剤を添加することができる。これらの配合剤としては、例えば2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2-(1-メチルシクロヘキシル)-4, 6-ジメチルフェノール、2, 2-メチレンビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、ジラウリルチオジプロピオネート、トリス(ジ-*n*-ニルフェニル)ホスファイト、ワックスなどの酸化防止剤；*p*-*t*-ブチルフェニルサリシレート、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-4'-*n*-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収剤；パラフィンワックス、ステアリン酸、硬化油、ステアロアミド、メチレンビスステアロアミド、*n*-ブチルステアレート、ケトンワックス、オクチルアルコール、ラウリルアルコール、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリドなどの滑剤；ステアロアミドプロピルジメチル-β-ヒドロキシエチルアンモニウムニトレートなどの帯電防止剤；顔料などを挙げることができる。

【0025】本発明の組成物は、前記(A)~(D)成分を、通常の混合方法を用いて混合することにより得ら

れる。重量部、さらに好ましくは0.02~1.0重量部である。(C)成分の使用量が、0.01重量部未満では静電塗装性に劣り、一方5.0重量部を超えると耐熱性が劣る。

【0021】次に、本発明に用いられる(D)ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルは、下記一般式(I)で表される。

【0022】

【化3】

れる。例えば、ミキサーで各成分を混合したのち、押し出し機で150~240℃で熔融混練りして造粒する。さらに、簡単には各成分を直接、成形機内で熔融混練りして成形することができる。

【0026】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り重量基準である。また、物性の評価は、以下のとおりである。

アイゾット衝撃強度

ASTM D256 (1/4", 23℃、ノッチ付き)

熱変形温度

ASTM D648 (18.6kg/cm²)

【0027】静電塗装性(塗装外観)

試験片；厚さ3.2mm×7mm×15mm

導電プライマー；プラスチック導電剤NC〔カシュー

(株)製〕0.75%イソプロピルアルコール溶液
使用塗料；レタンPG60(改)〔関西ペイント(株)製〕

膜厚=25μm

評価は、下記に従った。

○；吸い込み、ハジキなどの不良がない。

×；吸い込み、ハジキなどの不良がある。

熱安定性

試験片；厚さ2mm、直径100mm、ピンゲート

成形温度；280℃

評価は、下記に従った。

○；シルバーストリークが全くみられない。

×；シルバーストリークが発生する。

【0028】実施例1、比較例1~6

(A)成分の調製

(A)成分として下記のものを用いた。

ゴム変性スチレン系樹脂(a-1)；還流冷却器、温度計および攪拌器を備えた反応器に、ポリブタジエンゴムラテックスを固形分換算で40部、イオン交換水65部、ロジン酸セッケン0.35部、スチレン15部およびアクリロニトリル5部を加え、次にピロリン酸ナトリ

ウム0.2部、硫酸第1鉄7水和物0.01部およびブドウ糖0.4部をイオン交換水20部に溶解した溶液に加えた。

【0029】次いで、キュメンハイドロパーオキサイド0.07部を加えて重合を開始し、1時間重合させたのち、イオン交換水45部、ロジン酸セッケン0.7部、スチレン30部、アクリロニトリル10部およびキュメンハイドロパーオキサイド0.01部を2時間かけて連続的に添加し、さらに1時間かけて重合させて反応を完結させた。得られた共重合体ラテックスに硫酸を加え凝固し、残存有機酸および／または金属塩の含有量が0.5%以下になるまで水洗、乾燥して、ゴム変性スチレン系樹脂(a-1)を得た。

【0030】スチレン系樹脂(a-2)；還流冷却器、温度計および攪拌器を備えた反応器に、イオン交換水250部、ロジン酸カリウム3.0部、スチレン70部、アクリロニトリル30部およびt-ドデシルメルカプタン0.1部を加え、次にエチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.05部、硫酸第1鉄7水和物0.002部およびナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.1部をイオン交換水8部に溶解した溶液に加えた。次いで、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド0.1部を加え重合を開始し、約1時間重合させて反応を完結させた。得られた共重合体ラテックスに硫酸を加え凝固し、残存有機酸および／または金属塩の含有量が0.5%以下になるまで水洗し、乾燥してスチレン系樹脂(a-2)を得た。

【0031】(B)成分の調製

(B)成分として下記のものを用いた。

水酸基含有スチレン系樹脂；還流冷却器、温度計および攪拌器を備えた反応器に、イオン交換水250部、ロジ

ン酸カリウム3.0部、スチレン70部、アクリロニトリル20部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部およびt-ドデシルメルカプタン0.1部を加え、次にエチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.05部、硫酸第1鉄7水和物0.002部およびナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.1部をイオン交換水8部に溶解した溶液に加えた。次いで、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド0.1部を加え重合を開始し、約1時間重合させて反応を完結させた。得られた共重合体ラテックスに硫酸を加え凝固し、残存有機酸および／または金属塩の含有量が0.5%以下になるまで水洗し、乾燥して水酸基含有スチレン系樹脂を得た。

【0032】(C)成分の調製

(C)成分として、サイクリックペンタンテトライルピス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト〔旭電化工業(株)製、MARK PEP-24G〕を用いた。

(D)成分の調製

(D)成分として、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル〔花王(株)製、エマルゲン910〕を用いた。

【0033】静電塗装用熱可塑性樹脂組成物の製造

表1に示す各成分を、内径50mmの押し出し機を用い、温度190～240℃の範囲で熔融混練りし、ペレットを作製した。得られたペレットを、50gの射出成形機を用いて、成形温度200～240℃の範囲で成形し、試験片を作製し、その物性を評価した。結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

	実施例	比較例					
	1	1	2	3	4	5	6
組成物配合処方(部)							
(A) 成分							
(a-1)	60	60	60	60	60	60	60
(a-2)	35	40	35	35	19	35	35
(B) 成分	5	-	5	5	21	5	5
(C) 成分	0.05	0.05	-	0.05	0.05	10	0.05
(D) 成分	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	10
評価結果							
アイゾット衝撃強度(KJ/m)	25	26	25	26	6	18	19
熱変形温度(℃)	88	88	88	89	89	70	71
塗装外観	○	×	×	×	○	○	○
熱安定性	○	○	○	○	×	○	×

【0035】表1から明らかなように、実施例1の本発明の組成物は、本発明の目的とするものが得られている。これに対し、比較例1～3の組成物は、本発明の必須成分である(B)～(D)成分のいずれかを欠いた組成であり、静電塗装性が劣る。また、比較例4～6の組成物は、本発明の必須成分である(B)～(D)成分のいずれかの使用量が本発明の範囲を超えた例であり、耐衝撃性、耐熱性あるいは熱安定性が劣る。

【0036】

【発明の効果】本発明の静電塗装用熱可塑性樹脂組成物は、優れた静電塗装性、耐薬品性を有し、しかも実用レベルの高度な衝撃性、耐熱性をも有している。従って、本発明の静電塗装用熱可塑性樹脂組成物は、自動車内外部品、家庭用電化製品のハウジング材、構造材などに利用することが可能で、実用上、優れた材料であり、工業的意義は極めて大きい。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

C08L 25:08

71:12)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所